

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-003176

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C10G 73/10

B01D 9/02

C08K 5/01

C08L 33/08

(21)Application number : 2001-226779

(71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.2001

(72)Inventor : HAGA NAOKI
MATSUI YUICHI
HIRAIDE AKIYUKI

(54) NEW DEWAXING AUXILIARY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dewaxing auxiliary, having an effect on a light or heavy wax hydrocarbon oil in a self-cooling type dewaxing method using a lower hydrocarbon solvent, capable of dewaxing without using an alkyl naphthalene condensate or a vinyl acetate copolymer having problems of a chlorine compound or a low-molecular acid.

SOLUTION: This dewaxing auxiliary is a mixture of a polyalkyl methacrylate (1) having a 10-20C alkyl chain length at the side chain and 10,000-800,000 weight-average molecular weight and a polyalkyl acrylate (2) having a 16-30C alkyl chain length at the side chain and 10,000-800,000 weight-average molecular weight in the mass ratio of (1) to (2) of (1):(2) of 9:1-100:1. The amount of the dewaxing auxiliary added is 0.001-1.00 mass % based on a wax-containing hydrocarbon oil.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-3176

(P2003-3176A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 1 0 G 73/10		C 1 0 G 73/10	4 J 0 0 2
B 0 1 D 9/02	6 0 1	B 0 1 D 9/02	6 0 1 N
	6 0 2		6 0 2 B
			6 0 2 E
	6 0 4		6 0 4

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-226779(P2001-226779)

(22)出願日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(71)出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72)発明者 羽賀 尚樹

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化学工業内

(72)発明者 松井 雄一

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化学工業内

(72)発明者 平出 明幸

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化学工業内

Fターム(参考) 4J002 BQ042 BQ051 GQ00 HA03

(54)【発明の名称】 新規脱ロウ助剤

(57)【要約】

【課題】 低級炭化水素溶剤を使用した自己冷却式脱ロウ法において、ライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に効果があり、塩素化合物、低分子酸の問題のあるアルキルナフタレン縮合物または酢酸ビニル共重合物等の使用をすることなしに、脱ロウ可能な脱ロウ助剤を開発する。

【解決手段】 側鎖に炭素数10~20のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000のポリアルキルメタアクリレート(1)と側鎖に炭素数16~30のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000のポリアルキルアクリレート(2)の混合物であって、(1)と(2)の質量比率が(1):(2)=9:1~100:1であり、含ロウ炭化水素油に対し0.001~1.00質量%で添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助剤を低級炭化水素溶剤に溶解し、冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体／固体分離方法により除去し脱ロウ油を得るという脱ロウ方法に使用される、側鎖に炭素数10～20のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000～800,000のポリアルキルメタアクリレート(1)と側鎖に炭素数16～30のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000～800,000のポリアルキルアクリレート(2)の混合物であって、(1)と(2)の質量比が(1):(2)=9:1～100:1であり、含ロウ炭化水素油に対し0.001～1.00質量%で添加することを特徴とした脱ロウ助剤。

【請求項2】 請求項1の脱ロウ助剤を使用した、低級炭化水素溶剤による内部冷却法の溶剤脱ロウ方法。

【請求項3】 低級炭化水素溶剤がプロパンである、請求項1に記載の脱ロウ助剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑油製造工程において低級炭化水素での溶剤脱ロウ方法で使用する脱ロウ助剤に関するものであり、特に脱ロウ工程において含ロウ炭化水素油と脱ロウ助剤を低級炭化水素溶剤に溶解させて気化熱により内部冷却し、含ロウ炭化水素油に存在するワックスを析出させ、析出したワックスを液体／固体分離方法により分離を行ない、脱ロウ油を生成させる脱ロウ方法で使用する脱ロウ助剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に原油から炭化水素油を製造するには、まず原油を常圧蒸留し、その残油を更に減圧蒸留することにより、低粘度から高粘度までの各種含ロウ炭化水素油及び減圧蒸留残油に分離する。また、減圧蒸留残油からこれらをさらに溶剤脱れき処理し、アスファルト分を除去することにより、最も粘度の高い含ロウ炭化水素油であるブライトストックを製造することが出来る。

【0003】こうして得られた各種粘度の含ロウ炭化水素油は、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ、又は水素化分解、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ等、一連の処理工程にかけられ、炭化水素油となる。

【0004】これら上記の製造工程のうち脱ロウ工程は、含ロウ炭化水素油中のロウ分を除去し、低流動点の炭化水素油を製造する工程を言う。

【0005】工業的に脱ロウ工程を行なう場合は、一般的にライト系、ヘビー系等含ロウ炭化水素油の処理が可能な溶剤脱ロウ法が用いられる。溶剤脱ロウ法は、含ロウ炭化水素油、脱ロウ溶剤及び脱ロウ助剤を溶解し冷却を行ないながらワックスを析出させ、スラリーを形成さ

せる。このスラリーを固体／液体分離機(ろ過、遠心分離等)に供給し、分離後脱ロウ溶剤を取り除き脱ロウ油を得る。

【0006】溶剤脱ロウ法としては大きく分けて2つの方法が行われている。1つは、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)及びその混合物)、および芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン)を混合(MEK/トルエン)することにより、その溶解性を利用して冷却温度を高くして冷却コストを下げる方法である。この方法は広く利用されており、主に脱ロウ助剤を使用しなくとも、脱ロウ可能であるが、特に重質油において過効率、脱ロウ油収率を上げるため、脱ロウ助剤が使用される。もう一つは、低級炭化水素類(プロパン、プロピレン、ブタン、ペンタンなど)を使用し、圧力を調整することによりその気化熱により内部冷却し、自己冷却する事により冷却コストを下げる方法(エクソンプロセス)である。この方法では脱ロウ助剤が必須とされており、特にライト、ヘビー系含ロウ炭化水素油には、アルキルナフタレンポリマーの使用が必須とされてきた。

【0007】溶剤脱ロウ工程で処理能力を制限する因子に、スラリーからワックスを分離する時のろ過速度がある。この速度は析出したワックスの結晶構造により影響を受ける。析出したワックスの結晶構造は、脱ロウ工程における操作条件によって影響される。特に冷却速度、攪拌速度、冷却温度等条件の変化により同じ含ロウ炭化水素油でも析出したワックスの寸法、結晶構造、結晶中における油等の状態は著しく変化し、ろ過速度及び脱ロウ油の収率に影響を及ぼす。特にケトン類を脱ロウ溶剤として使用した場合に、含ロウ炭化水素油が重質の場合、ろ過速度低下、脱ロウ油収率の減少、フィルターの目詰まり等、度々トラブルを生じてきており、ろ過速度及び脱ロウ油収率向上の為に、種々のプロセス上の改良、脱ロウ助剤を添加する方法が各種検討されている。一方、低級炭化水素、例えばプロパン脱ロウのような自己冷却式の脱ロウ法については、使用溶剤の取り扱いにくさから、実験室での評価が困難であり、冷却方法がろ過速度及び脱ロウ油の収率に多大な影響を及ぼすことから、実験室での評価と実機との相関が得られず、検討は制限されてきた。また、現状では実機でアルキルナフタレン縮合物の使用は必須とされており、近年、環境問題等により、脱ロウ助剤のコストを下げる、脱ロウ助剤中の塩素分を下げる事が望まれている。

【0008】脱ロウ助剤には、これまで低級炭化水素、プロパン脱ロウのような自己冷却式の脱ロウ法については、下記の技術が公知の技術となっている。特公昭49-46361、特開昭53-129202には、アルキルナフタレン縮合物、もしくはポリアルキルメタアクリレートとの混合の使用による効果が記載されている。アルキルナフタレン縮合物は、一般に塩素化パラフィンを原

料にし、フリーデルクラフツ反応によって得られるため、これに含有される塩素分は皆無とはいえない。近年あらゆる分野でダイオキシン等発生の問題から、塩素を含む原料を使用しない製品が強く望まれるようになってきており、装置腐食、後工程の触媒被毒の問題から脱ロウ助剤においても同様の傾向にある。

【0009】特公昭45-15379、特公昭49-26922、特開昭54-11104、特開昭53-121804、特開昭60-217218、特開昭61-247793には、エチレン酢酸ビニル共重合体と各種薬剤との混合使用による効果が記載されている。しかしながら、酢酸ビニル基をもつ化合物は、熱等により分解し、酢酸を生成することがある。酢酸は、鉄はもとよりSUS等の金属に対し腐食性もつため、装置に対する不安材料となる。

【0010】ケトン類を脱ロウ溶剤として使用した外部冷却法の脱ロウ法においては、特開昭54-123102、特開昭57-30792、特開平7-316567、特開昭55-89392、特公平7-116454には、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリビニルピロリドンの使用による効果が記載されている。しかしながら、これらはろ過の効率を助ける効果を示すものであり、主としてブライトストックのようなヘビー系の油に使用されており、ろ過助剤なしでは生産不可能な、低級炭化水素、プロパン脱ロウのような自己冷却式の脱ロウ法では、使用溶剤、冷却法の違いから、ライト系、ヘビー系の含ロウ炭化水素油に対し効果が得られず、アルキルナフタレン縮合物の使用は必須とされている。自己冷却式の脱ロウ法については、さらに塩素を含まない有効な助剤が求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする問題は、従来技術で記載した脱ロウ助剤を用いた低級炭化水素溶剤を使用する自己冷却式の脱ロウ方法では、含ロウ炭化水素油の種類により汎用性がなく、又はこれらの化合物が構造上・製造上回避することができない短所(塩素を含有していること、分解時の生成物が装置を腐食すること等)が存在することにある。つまり、ライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に効果があり、製造上塩素化合物を含有することを回避できないアルキルナフタレン縮合物または構造上分解時に低分子酸を遊離する可能性のある反応性モノマーを有する酢酸ビニル共重合体等の使用をすることなしに、脱ロウ可能な低級炭化水素溶剤を使用する自己冷却式の脱ロウ助剤を開発することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これら上記の問題を解決するため、実機と相関のある試験法を鋭意検討し、その結果、ラボスケールの低級炭化水素溶剤使用の自己冷却式脱ロウ法を開発した。その評価法を用い

て、各種薬剤を評価したところ、ある種の薬剤が、製造上塩素化合物を含有することを回避できないアルキルナフタレン縮合物または構造上分解時に低分子酸を遊離する可能性のある反応性モノマーを有する酢酸ビニル共重合体等の使用をすることなしに、低級炭化水素溶剤使用の自己冷却式脱ロウ法において、ヘビー系はもとより、ライト系などの含ロウ炭化水素油に対しても効果を示し、つまりは、ろ過速度・脱ロウ油収率を向上させる事ができる、という事を見いだした。

10 【0013】すなわち本発明は、含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助剤を低級炭化水素溶剤に溶解し、自己冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体/固体分離方法により除去し脱ロウ油を得るという脱ロウ方法に使用される、側鎖に炭素数10~20のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000のポリアルキルメタアクリレート(1)と側鎖に炭素数16~30のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000のポリアルキルアクリレート(2)の混合物であって、(1)と(2)の質量比

20 率が(1):(2)=91~100:1であり、含ロウ炭化水素油に対し0.001~1.00質量%で添加することを特徴とした脱ロウ助剤であり、また上記脱ロウ助剤を使用した、低級炭化水素溶剤による溶剤脱ロウ方法、さらに上記において低級炭化水素溶剤がプロパンである脱ロウ助剤に関する。

30 【0014】本発明の脱ロウ助剤が効果を示す脱ロウ方法は、低級炭化水素溶剤の脱ロウ法である。たとえば、常温で気体の炭化水素類としてプロパン、プロピレン、ブタン、ブテンなどを使用する事が出来る。特に一般的にはプロパンが脱ロウ溶剤として広く使用されている。

40 【0015】(1)のアルキル基の炭素数が10~20のアルキルメタアクリレートとしては、単一であっても、分布があっても良い。一般的な例としては、デシルメタアクリレート、ウンデシルメタアクリレート、ドデシルメタアクリレート、トリデシルメタアクリレート、テトラデシルメタアクリレート、ペンタデシルメタアクリレート、ヘキサデシルメタアクリレート、ヘプタデシルメタアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、ノナデシルメタアクリレート、エイコシルメタアクリレート等とこれらの混合物の共重合体、またはそれら重合体の混合物があげられる。さらに望ましくは、単一ではなく、炭素数に幅を有するものであり、さらにアルキル基の14以上の炭素数が60%以上のポリメタアクリレートが望ましい。

50 【0016】(2)はアルキル基の炭素数が16~30のアルキルアクリレートであるが、これは単一であっても分布があっても良い。一般的な例としては、ヘキサデシルアクリレート、ヘプタデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノナデシルアクリレート、エイコシルアクリレート、ドコシルアクリレート、テトラコシルアクリレート等とこれらの混合物の共重合体、または

それら重合体の混合物があげられる。さらに望ましくは、単一ではなく、炭素数に幅を有するものであり、さらにアルキル基の18以上の炭素数が80%以上のポリメタクリレートが望ましい。

【0017】(1)と(2)の存在質量比率は、

(1):(2)で示した時9:1~100:1の範囲内であることが、性能上望ましい。さらに望ましくは、

(1):(2)で示した時20:1~50:1の範囲内であることが、性能上望ましい。(2)の比率が高くなり、もしくは低くなりすぎると過速度、オイル収率が悪化し、望ましくない。

【0018】さらに、(1)は炭素数10~20のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000であることが好ましい。また、(2)は炭素数16~30のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000であることが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さい時は、脱ロウ助剤としての性能が低下し、分子量が大きい方が有効であるが、重量平均分子量が800,000より大きい時は、含脱ロウ炭化水素油または脱ロウ溶剤への溶解性が悪化し、粘度が高くなり、取り扱いも困難になる。

【0019】(1)の合成は、従来技術による任意の方法で可能である。例えば、炭素数10~20のアルコールとメタクリル酸をエステル化反応し、これを過酸化物またはアゾビス系の化合物を開始剤として用いるラジカル重合や、加熱による熱重合によって得ることが可能である。但し、重量平均分子量を10,000~800,000の範囲にするために、温度等の反応条件、連鎖移動剤の使用も可能である。一般に反応温度を高くすると重量平均分子量は下がり、反応温度を低くすると重量平均分子量は上がる。また、連鎖移動剤を添加すると重量平均分子量は下がる。以上の傾向を利用することにより、重量平均分子量を規定の範囲にすることは容易である。

【0020】同様に(2)の合成は、従来技術による任意の方法である。例えば炭素数16~30のアルコールとアクリル酸をエステル化反応し、これを過酸化物またはアゾビス系の化合物を開始剤として用いるラジカル重合や、加熱による熱重合によって(2)を得ることが可能である。但し、重量平均分子量を10,000~800,000の範囲にするために、温度等の反応条件、連鎖移動剤の使用も可能である。上記(1)と同様に、重量平均分子量を規定の範囲にすることは容易である。

【0021】尚、本発明に関する脱ロウ助剤は、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を添加しても良い。脱ロウ性能上(ろ過速度、脱ロウ油収率向上の点で)併用可能と考えられるものとしては、アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのコポリマー、オレフィンの重合物およびそれらと酢酸ビニルもしくは(メタ)アクリレート等の共重合物が考えられる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明品の評価を行なうために、ラボスケールでの自己冷却法を採用した。この方法は、含ロウ炭化水素油を脱ロウ溶剤(ノルマルヘキサン)に溶かし、減圧可能なウレタン等で保温されたコンデンサー付きフラスコに仕込む。減圧度を調整しながら、溶剤を気化後コンデンサーにて凝結、系内に戻す事により、その気化熱で系内を内部冷却し、冷却速度2℃/分で-36℃まで冷却を行なう事によりスラリーを生成させた。次いでスラリーをろ過によりワックス分離を行ない、脱ロウ溶剤を除去することにより脱ロウ油を得る。この時のろ過速度、脱ロウ油収率を測定し脱ロウ助剤の性能を評価した。

【0023】

【実施例】以下に(1)、(2)の合成例、実施例、比較例、試験方法をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの(1)、(2)の合成例、実施例、比較例、試験方法に限定されるものではない。

【0024】合成例1

炭素数12~18(C12=20%, C14=25%, C16=25%, C18=30%)のアルキルメタアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を0.1部添加し、100℃に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量42万のポリアルキルメタクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤(A)とした。

【0025】合成例2

炭素数18~22(C18=42%, C20=15%, C22=43%)のアルキルアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤AIBNを0.1部添加し、100℃に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量31万のポリアルキルアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤(B)とした。

【0026】合成例3

炭素数6~10(C6=5%, C8=75%, C10=20%)のアルキルメタアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤AIBNを0.1部添加し、100℃に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量37万のポリアルキルメタクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤(C)とした。

【0027】合成例4

炭素数12~15(C12=20%, C13=31%, C14=33%, C15=16%)のアルキルアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、

温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤AIBNを0.1部添加し、100℃に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量41万のポリアルキルアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤(D)とした。

【0028】試験方法

含ロウ炭化水素油(ライト系、ヘビー系)をノルマルヘキサン(含ロウ炭化水素油に対し質量で2.3倍)に50℃で加熱し溶解させ、そこへ、上記で合成した脱ロウ助剤を加え攪拌しながら、減圧度を調整しながら、冷却速度2℃/分で-36℃まで冷却を行なった。その後ワキ

50 (ml)

ろ液が50ml溜まるまでの時間(h)×有効ろ過面積(cm²) = ろ過速度

脱ロウ油収率の計算式(質量%)

※ ※ 【数2】

$$\frac{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} \times 1.00}{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} + \text{ノルマルヘキサン除去後のワックス質量}} = \text{脱ロウ油収率}$$

【0030】実施例1

合成例1で得られた本発明の助剤(A)0.36gと合成例2で得られた助剤(B)0.04gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(A)と助剤(B)の添加量をライト、ヘビー系系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0031】実施例2

合成例1で得られた本発明の助剤(A)0.38gと合成例2で得られた助剤(B)0.02gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(A)と助剤(B)の添加量をライト、ヘビー系系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0032】実施例3

合成例1で得られた本発明の助剤(A)0.0396gと合成例2で得られた助剤(B)0.004gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(A)と助剤(B)の添加量をライト、ヘビー系系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0033】比較例1

合成例1で得られた助剤(A)0.40gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ブライストック含ロウ炭化

ワックス、ノルマルヘキサン、脱ロウ油、脱ロウ助剤から成るスラリー中に、実装置で使用するろ布をつけたろ過器を投入し、600mmHgで減圧ろ過を行なった。この時ろ液量が50mlになった時の時間を測定し、下記の式からろ過速度を求めた。また得られたろ液と、ろ過後ろ過器に収集されたワックスの各々含有するノルマルヘキサンをエバポレーターで減圧トッピングすることにより除去し、それぞれの重量を測定して、下記の式から脱ロウ油収率を求めた。

【0029】ろ過速度の計算式(ml/h・cm²)
【数1】

水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(A)の添加量をライト、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0034】比較例2

合成例1で得られたで得られた助剤(A)0.20gと合成例2で得られた助剤(B)0.20gを、加温しながらライト系、ヘビー系、含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(B)の添加量をライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0035】比較例3

合成例1で得られたで得られた助剤(A)0.34gと合成例2で得られた助剤(B)0.06gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(A)と助剤(B)の添加量をライト、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0036】比較例4

合成例3で得られた助剤(A)0.38gと合成例3で得られた助剤(D)0.02gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(A)と助剤(D)の添加量をライト、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純

分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0037】比較例5

合成例3で得られた助剤(C)0.38gと合成例4で得られた助剤(B)0.02gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(C)と助剤(B)の添加量をライト、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.08%)に設定し、試験を行なった。

【0038】比較例6

現在、実装置で使用されている助剤として、ポリアルキルナフタレンの代表的な市販品としてルブランAD(東邦化学工業製、有効成分70%)助剤(E)0.20gとポリメタクリレート(東邦化学工業製、有効成分40%)助剤(F)*

*0.20gを、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(E)と助剤(F)の添加量をライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%(助剤の純分換算で0.11%)に設定し、試験を行なった。

【0039】比較例7

助剤を使用せずにライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油について試験を行なった。

【0040】以上の実施例1~3、比較例1~7で得られたライト系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能を表1に、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能を表2に示した。

【0041】

【表1】

ライト系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ 助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/h·cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
実施例1	A/B	A : B = 0.072 : 0.008	95	51.7
実施例2	A/B	A : B = 0.076 : 0.004	104	55.8
実施例3	A/B	A : B = 0.0792 : 0.0008	99	52.2
比較例1	A	A = 0.08	48	44.6
比較例2	A/B	A : B = 0.040 : 0.040	57	46.6
比較例3	A/B	A : B = 0.068 : 0.012	74	49.2
比較例4	A/D	A : D = 0.076 : 0.004	40	43.1
比較例5	C/B	C : B = 0.076 : 0.004	41	44.2
比較例6	E/F	E : F = 0.070 : 0.040	84	50.1
比較例7	無添加	—	36	46.2

【0042】

※ ※ 【表2】

ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ 助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/h·cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
実施例1	A/B	A : B = 0.072 : 0.008	88	59.0
実施例2	A/B	A : B = 0.076 : 0.004	104	59.1
実施例3	A/B	A : B = 0.0792 : 0.0008	55	55.8
比較例1	A	A = 0.08	27	52.8
比較例2	A/B	A : B = 0.040 : 0.040	81	56.0
比較例3	A/B	A : B = 0.068 : 0.012	49	57.5
比較例4	A/D	A : D = 0.076 : 0.004	25	50.9
比較例5	C/B	C : B = 0.076 : 0.004	18	46.8
比較例6	E/F	E : F = 0.070 : 0.040	28	52.9
比較例7	無添加	—	18	48.7

【0043】

【発明の効果】表1、2より明らかな様に、本発明品の塩素分を含まない脱ロウ助剤を脱ロウ工程において使用すると、脱ロウ助剤を添加しない時と比較して、ろ過速度を大幅に改良出来る。また、現在実装置で広く使用されている、アルキルナフタレンポリマーとポリメタクリレートとの混合使用と比較しても、同等以上の濾過速度、脱ロウ油収率が得られている。ライト系含ロウ炭化水素油に対しては、ろ過速度は従来技術の助剤と本発明の助剤はほぼ同等であるが、脱ロウ油収率は大幅に改善される。また、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しては、

ろ過速度・脱ロウ油収率共に従来技術の助剤と比較して、大幅に改善される。これにより、脱ロウにより得られる潤滑油の収率を5%以上上げることが出来、同時にワックス中のオイル分を下げ、ワックス中のオイル分を除く、後工程にメリットをもたらす。また、特に濾過不良が問題となる事の多い、ヘビー系含ロウ炭化水素油の濾過速度を大幅に改善出来ることにより、濾過工程時間の短縮、処理量のアップ、脱ロウ助剤の低減によるコストダウンを可能にする。これは本発明品による格別の効果である。

【0043】すなわち、本発明品により、低級炭化水素

溶剤を使用した自己冷却式の脱ロウ方法において、プラ
イトストック以外の含ロウ炭化水素油については使用が
必須とされてきた、製造上塩素化合物を含有することを*

*回避できないアルキルナフタレン縮合物を使用すること
なしに、さらに、ろ過速度・脱ロウ油収率を向上させる
事が可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマード (参考)
B 0 1 D 9/02	6 0 8	B 0 1 D 9/02	6 0 8 Z
	6 1 0		6 1 0 A
	6 1 1		6 1 1 Z
	6 1 2		6 1 2
	6 1 5		6 1 5 A
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08	

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-003176

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C10G 73/10

B01D 9/02

C08K 5/01

C08L 33/08

(21)Application number : 2001-226779

(71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.2001

(72)Inventor : HAGA NAOKI
MATSUI YUICHI
HIRAIDE AKIYUKI

(54) NEW DEWAXING AUXILIARY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dewaxing auxiliary, having an effect on a light or heavy wax hydrocarbon oil in a self-cooling type dewaxing method using a lower hydrocarbon solvent, capable of dewaxing without using an alkyl naphthalene condensate or a vinyl acetate copolymer having problems of a chlorine compound or a low-molecular acid.

SOLUTION: This dewaxing auxiliary is a mixture of a polyalkyl methacrylate (1) having a 10-20C alkyl chain length at the side chain and 10,000-800,000 weight-average molecular weight and a polyalkyl acrylate (2) having a 16-30C alkyl chain length at the side chain and 10,000-800,000 weight-average molecular weight in the mass ratio of (1) to (2) of (1):(2) of 9:1-100:1. The amount of the dewaxing auxiliary added is 0.001-1.00 mass % based on a wax-containing hydrocarbon oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Dissolve a ** low hydrocarbon oil and a delow assistant in a low-grade hydrocarbon solvent, and a wax is deposited by cooling. Remove the depositing wax by the liquid / the solid-state separation approach, and are used for the delow approach of obtaining dewaxing oil. To a side chain, the alkyl chain length of carbon numbers 10-20 It has, has the alkyl chain length of carbon numbers 16-30 in the poly alkylmetaacrylate (1) and the side chain of weight average molecular weight 10,000-800,000, and is the mixture of the poly alkyl acrylate (2) of weight average molecular weight 10,000-800,000. The delow assistant which the rate of a mass ratio of (1) and (2) is (1):(2) =9:1-100:1, and was characterized by adding by 0.001 - 1.00 mass % to a ** low hydrocarbon oil.

[Claim 2] The solvent delow approach of the internal cooling method by the low-grade hydrocarbon solvent which used the delow assistant of claim 1.

[Claim 3] The delow assistant according to claim 1 whose low-grade hydrocarbon solvent is a propane.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPF are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the delow assistant used by the solvent delow approach in a low-grade hydrocarbon in a lubricating oil production process. The wax which the ** low hydrocarbon oil and the delow assistant were dissolved in the low-grade hydrocarbon solvent especially in the delow process, internal intercooling was carried out with heat of vaporization, and the wax which exists in a ** low hydrocarbon oil was deposited, and deposited is dissociated by the liquid / the solid-state separation approach, and it is related with the delow assistant used by the delow approach of making dewaxing oil generating.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to manufacture a hydrocarbon oil from a crude oil generally, it separates into the ***** low hydrocarbon oil and vacuum distillation residual oil from hypoviscosity to hyperviscosity by carrying out atmospheric distillation of the crude oil first, and carrying out vacuum distillation of the residual oil further. Moreover, the bright stock which are ** low hydrocarbon oils with the highest viscosity can be manufactured by carrying out solvent deasphalting processing of these further from vacuum distillation residual oil, and removing a part for asphalt.

[0003] In this way, solvent extraction, hydrotreating and the combination of a delow or hydrocracking, solvent extraction, hydrotreating, the combination of a delow, etc. are applied to a series of down stream processing, and the ** low hydrocarbon oil of the obtained various viscosity turns into a hydrocarbon oil.

[0004] Among the production processes of these above, a delow process removes a part for the low in a ** low hydrocarbon oil, and says the process which manufactures the hydrocarbon oil of the low pour point.

[0005] When performing a delow process industrially, generally the solvent delow method which ** low hydrocarbon oils, such as a light system and a heavy system, can process is used. The solvent delow method deposits a wax, cooling by dissolving a ** low hydrocarbon oil, a delow solvent, and a delow assistant, and makes a slurry form. This slurry is supplied to a solid-state / liquid separators (filtration, centrifugal separation, etc.), the delow solvent after separation is removed, and dewaxing oil is obtained.

[0006] As a solvent delow method, it roughly divides, and two approaches are performed. One is the approach of making cooling temperature high using the solubility, and lowering cooling cost by mixing ketones (an acetone, a methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone (MIBK), and its mixture) and aromatic hydrocarbon (benzene, toluene, xylene) (MEK/toluene). Even if this approach is used widely and it does not mainly use a delow assistant, a delow is possible, but in order to gather filtration effectiveness and dewaxing oil yield especially in heavy oil, a delow assistant is used. Another is the approach (exon process) of using low-grade hydrocarbons (a propane, a propylene, butane, pentane, etc.), carrying out internal intercooling with the heat of vaporization by adjusting a pressure, and lowering cooling cost by carrying out self-cooling. By this approach, the delow assistant is made indispensable and use of an alkyl naphthalene polymer has been especially made indispensable at the light and the heavy system ** low hydrocarbon oil.

[0007] There is filtration velocity when separating a wax into the factor which restricts a throughput at a solvent delow process from a slurry. This rate is influenced according to the crystal structure of the depositing wax. The crystal structure of the depositing wax is influenced according to the operating condition in a delow process. Especially the condition of the oil under the dimension of the wax in which the same ** low hydrocarbon oil also deposited by change of conditions, such as a cooling rate, agitating speed, and cooling temperature, the crystal structure, and crystal etc. changes remarkably, and affects filtration velocity and the yield of dewaxing oil. When especially ketones are used as a delow solvent and a ** low hydrocarbon oil is heavy, a filtration-velocity fall, reduction of dewaxing oil yield, the blinding of a filter, etc. produce the trouble frequently, and various examination of the approach of adding the

amelioration on various processes and a delow assistant for filtration velocity and the improvement in dewaxing oil yield is carried out. On the other hand, about the delow method of a self-cooling type like a low-grade hydrocarbon, for example, propane, delow, from the difficulty of dealing with it of a use solvent, evaluation in a laboratory is difficult, since effect with the cooling approach great to filtration velocity and the yield of dewaxing oil is done, correlation with the evaluation and the system in a laboratory was not acquired, but examination has been restricted. Moreover, in the present condition, use of an alkyl naphthalene condensate is made indispensable with the system, and to lower a part for the chlorine in lowering the cost of a delow assistant and a delow assistant according to an environmental problem etc. in recent years is desired.

[0008] About the delow method of a self-cooling type like [until now] a low-grade hydrocarbon and propane delow, the following technique is a well-known technique at the delow assistant. The use **** effectiveness of mixing with an alkyl naphthalene condensate or poly alkylmetaacrylate is indicated by JP,49-46361,B and JP,53-129202,A. Since an alkyl naphthalene condensate generally uses chlorinated paraffin as a raw material and it is obtained by the Friedel Crafts reaction, it cannot be said that there is [the amount of / which is contained in this / chlorine] nothing. In all fields, a product which does not use the raw material containing chlorine from the problem of generating, such as dioxin, is desired strongly, and is in the same inclination also in a delow assistant in recent years from the problem of the catalyst poisoning of equipment corrosion and a back process.

[0009] The effectiveness by mixed use with an ethylene vinyl acetate copolymerization object and various drugs is indicated by JP,45-15379,B, JP,49-26922,B, JP,54-11104,A, JP,53-121804,A, JP,60-217218,A, and JP,61-247793,A. However, heat etc. may decompose and the compound with a vinyl acetate radical may generate an acetic acid. As for an acetic acid, iron serves as a source [as opposed to / a ** sake / equipment in corrosive] of anxiety to metals, such as SUS, from the first.

[0010] In the delow method of the external cooling method which used ketones as a delow solvent, poly alkyl (meta) acrylate and the use **** effectiveness of a polyvinyl pyrrolidone are indicated by JP,54-123102,A, JP,57-30792,A, JP,7-316567,A, JP,55-89392,A, and JP,7-116454,B. However, these show the effectiveness of helping the effectiveness of filtration and it is used mainly for the oil of a heavy system like bright stock, and without filter aid, by delow method of a self-cooling type like a low-grade hydrocarbon and propane delow which is not producible, effectiveness is not acquired to the ** low hydrocarbon oil of a light system and a heavy system, but use of an alkyl naphthalene condensate is made indispensable from the difference between a use solvent and a cooling method. The effective assistant which does not contain chlorine further is called for about the delow method of a self-cooling type.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The problem which this invention tends to solve is by the delow approach of the self-cooling type which uses the low-grade hydrocarbon solvent using the delow assistant indicated with the conventional technique for the demerits (for the product at the time of decomposition to corrode [contain chlorine,] equipment) which there is no versatility by the class of ** low hydrocarbon oil, or these compounds cannot avoid on manufacture on structure to exist. That is, effectiveness is in a light system and a heavy system ** low hydrocarbon oil, and it is in developing the delow assistant for self-cooling types which uses the low-grade hydrocarbon solvent in which a delow is possible, without using the vinyl acetate copolymerization object which has the reactant monomer which may separate a low-molecular acid at the time of the alkyl naphthalene condensate which cannot avoid containing a manufacture top chlorine compound, or decomposition on structure.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person might solve the problem of these above, he examined the examining method with the system and correlation wholeheartedly, consequently developed the self-cooling type delow method of low-grade hydrocarbon solvent use of a lab scale. When various drugs are evaluated using the appraisal method, a certain kind of drugs Without using the vinyl acetate copolymerization object which has the reactant monomer which may separate a low-molecular acid at the time of the alkyl naphthalene condensate which cannot avoid containing a manufacture top chlorine compound, or decomposition on structure the self-cooling type delow method of low-grade hydrocarbon solvent use -- setting -- a heavy system -- from the first -- ** low hydrocarbon oils, such as a light system, -- also receiving -- effectiveness -- being shown -- getting it blocked -- it found out that filtration velocity and dewaxing oil yield can be raised.

[0013] Namely, this invention dissolves a ** low hydrocarbon oil and a delow assistant in a low-grade hydrocarbon solvent. Remove the wax which the wax was deposited and deposited by carrying out self-cooling by the liquid / the solid-state separation approach, and are used for the delow approach of obtaining dewaxing oil. To a side chain, the alkyl chain length of carbon numbers 10-20 It has, has the alkyl chain length of carbon numbers 16-30 in the poly alkylmetaacrylate (1) and the side chain of weight average molecular weight 10,000-800,000, and is the mixture of the

poly alkyl acrylate (2) of weight average molecular weight 10,000-800,000. The rate of a mass ratio of (1) and (2) is (1): (2) = 91-100:1. It is the delow assistant characterized by adding by 0.001 - 1.00 mass % to a ** low hydrocarbon oil, and is related with the solvent delow approach by the low-grade hydrocarbon solvent which used the above-mentioned delow assistant, and the delow assistant whose low-grade hydrocarbon solvent is [in / further / the above] a propane. [0014] The delow approach that the delow assistant of this invention takes effect is the delow method of a low-grade hydrocarbon solvent. For example, a propane, a propylene, butane, a butene, etc. can be used as gaseous hydrocarbons in ordinary temperature. Generally the propane is especially used widely as a delow solvent.

[0015] The carbon number of the alkyl group of (1) may be single as alkyl methacrylate of 10-20, or there may be distribution. As a general example, the mixture of the copolymer of DESHIRU methacrylate, undecyl methacrylate, dodecyl methacrylate, tridecyl methacrylate, a tetradecyl meta-crate, pentadecyl methacrylate, hexadecyl methacrylate, heptadecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, a nona DESHIRU meta-crate, EIKO sill meta-crates, etc. and such mixture or these polymers is raised. Still more desirably, it is not single, and it has width of face in a carbon number, and 60% or more of polymethacrylate has 14 or more still more desirable carbon numbers of an alkyl group.

[0016] Although the carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 16-30, (2) may be single or, as for this, it may have distribution. As a general example, the mixture of the copolymer of hexadecyl acrylate, heptadecyl acrylate, octadecyl acrylate, nona decyl acrylate, EIKO sill acrylate, DOKOSHIRU acrylate, tetra-KOSHIRU acrylate, etc. and such mixture or these polymers is raised. Still more desirably, it is not single, and it has width of face in a carbon number, and 80% or more of polymethacrylate has 18 or more still more desirable carbon numbers of an alkyl group.

[0017] As for the rate of a (1) and (2) existence mass ratio, it is desirable on the engine performance that it is within the limits of 9:1-100:1 when (1): (2) shows. It is desirable on the engine performance that it is within the limits of 20:1-50:1 when (1): (2) shows still more desirably. If the ratio of (2) becomes high or it becomes low too much, filtration velocity and a liquid yield get worse and it is not desirable.

[0018] Furthermore, (1) has the alkyl chain length of carbon numbers 10-20, and it is desirable that it is weight average molecular weight 10,000-800,000. Moreover, (2) has the alkyl chain length of carbon numbers 16-30, and it is desirable that it is weight average molecular weight 10,000-800,000. When weight average molecular weight is smaller than 10,000, the engine performance as a delow assistant falls, the one where molecular weight is larger is effective, but when weight average molecular weight is larger than 800,000, the solubility to a **** low hydrocarbon oil or a delow solvent gets worse, viscosity becomes high and handling also becomes difficulty.

[0019] Composition of (1) is possible by the approach of the arbitration by the conventional technique. For example, it is possible to carry out the esterification reaction of the alcohol and the methacrylic acid of carbon numbers 10-20, and to obtain this by the radical polymerization using a peroxide or the compound of an azobis system as an initiator and the thermal polymerization by heating. However, in order to make weight average molecular weight into the range of 10,000-800,000, use of reaction conditions, such as temperature, and a chain transfer agent is also possible. If reaction temperature is generally made high, weight average molecular weight will fall, and if reaction temperature is made low, weight average molecular weight will go up. Moreover, if a chain transfer agent is added, weight average molecular weight will fall. By using the above inclination, it is easy to make weight average molecular weight into the range of regular.

[0020] Composition of (2) is the approach of the arbitration by the conventional technique similarly. For example, it is possible to carry out the esterification reaction of the alcohol and the acrylic acid of carbon numbers 16-30, and to obtain (2) by the radical polymerization [this] using a peroxide or the compound of an azobis system as an initiator and the thermal polymerization by heating. However, in order to make weight average molecular weight into the range of 10,000-800,000, use of reaction conditions, such as temperature, and a chain transfer agent is also possible. It is easy like the above (1) to make weight average molecular weight into the range of regular.

[0021] In addition, the delow assistant about this invention may add other components in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As what is considered that concomitant use is possible on the delow engine performance (at filtration velocity and point of the improvement in dewaxing oil yield), copolymerization objects, such as a copolymer of alkyl acrylate and alkyl methacrylate, a polymerization object of an olefin and they and vinyl acetate, or (meta) acrylate, can be considered.

[0022]

[Embodiment of the Invention] In order to evaluate this invention article, the self-cooling method in a lab scale was adopted. This approach melts a ** low hydrocarbon oil to a delow solvent (normal hexane), and teaches it to the flask with a capacitor kept warm with the urethane which can be decompressed. Adjusting whenever [reduced pressure], internal intercooling of the inside of a system was carried out with the heat of vaporization, and the slurry was made to generate by returning a solvent in coagulation and a system by the capacitor after evaporation by cooling to -36 degrees

C by part for cooling rate/of 2 degrees C. Subsequently, filtration performs wax separation for a slurry and dewaxing oil is obtained by removing a delow solvent. The filtration velocity at this time and dewaxing oil yield were measured, and the engine performance of a delow assistant was evaluated.

[0023]

[Example] Although the synthetic example of (1) and (2), an example, the example of a comparison, and a test method are raised to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to the synthetic example of these (1) and (2), an example, the example of a comparison, and a test method.

[0024] The alkylmetaacrylate 40 section of synthetic example 1 carbon numbers 12-18 (% [of C / 12= 20],% [of C / 14= 25,% / of C / 16= 25 /, 18= 30% of C) and the mineral oil 60 section are put into the flask equipped with stirring equipment, nitrogen entrainment tubing, the thermometer, and the capacitor, a nitrogen purge is fully performed for 3 hours, the 0.1 sections (azobisisobutyronitril) of initiators azobisuisobutironitoriru are added, and it heats at 100 degrees C, and ripes at this temperature for 8 hours. The poly alkyl methacrylate of weight average molecular weight 420,000 was obtained. The compound obtained by this actuation was made into the assistant (A).

[0025] The poly alkyl acrylate of weight average molecular weight 310,000 was obtained by putting the alkyl acrylate 40 section of synthetic example 2 carbon numbers 18-22 (% [of C / 18= 42],% [of C / 20= 15], 22= 43% of C), and the mineral oil 60 section into the flask equipped with stirring equipment, nitrogen entrainment tubing, the thermometer, and the capacitor, fully performing a nitrogen purge for 3 hours, adding the 0.1 sections of initiators azobisuisobutironitoriru, heating at 100 degrees C, and riping at this temperature for 8 hours. The compound obtained by this actuation was made into the assistant (B).

[0026] The poly alkyl methacrylate of weight average molecular weight 370,000 was obtained by putting the alkylmetaacrylate 40 section of synthetic example 3 carbon numbers 6-10 (% [of C / 6= 5],% [of C / 8= 75], 10= 20% of C), and the mineral oil 60 section into the flask equipped with stirring equipment, nitrogen entrainment tubing, the thermometer, and the capacitor, fully performing a nitrogen purge for 3 hours, adding the 0.1 sections of initiators azobisuisobutironitoriru, heating at 100 degrees C, and riping at this temperature for 8 hours. The compound obtained by this actuation was made into the assistant (C).

[0027] The alkyl acrylate 40 section of synthetic example 4 carbon numbers 12-15 (% [of C / 12= 20],% [of C / 13= 31],% [of C / 14= 33], 15= 16% of C) and the mineral oil 60 section are put into the flask equipped with stirring equipment, nitrogen entrainment tubing, the thermometer, and the capacitor, a nitrogen purge is fully performed for 3 hours, the 0.1 sections of initiators azobisuisobutironitoriru are added, and it heats at 100 degrees C, and ripes at this temperature for 8 hours. The poly alkyl acrylate of weight average molecular weight 410,000 was obtained. The compound obtained by this actuation was made into the assistant (D).

[0028] The ***** low hydrocarbon oil (a light system, heavy system) was heated and dissolved in normal hexane (they are 2.3 times at mass to a ** low hydrocarbon oil) at 50 degrees C, and it cooled to -36 degrees C by part for cooling rate/of 2 degrees C, adjusting whenever [reduced pressure] adding and stirring the delow assistant compounded above there. The filter which attached the filter cloth of use with the real unit in the slurry which consists of a wax, normal hexane, dewaxing oil, and a delow assistant after that was thrown in, and filtration under reduced pressure was performed by 600mmHg. Time amount when the amount of filtrates is set to 50ml at this time was measured, and it asked for filtration velocity from the following formula. Moreover, it removed by carrying out the reduced pressure topping of the normal hexane which the obtained filtrate and the wax collected by the filter after filtration contain respectively by the evaporator, each weight was measured, and it asked for dewaxing oil yield from the following formula.

[0029] The formula of filtration velocity (ml/h-cm²)

[Equation 1]

50 (ml)

ろ液が 50 ml 溜まるまでの時間 (h) × 有効ろ過面積 (cm²) = ろ過速度

The formula of dewaxing oil yield (mass %)

[Equation 2]

ノルマルヘキサン除去後のろ液質量 × 100

ノルマルヘキサン除去後のろ液質量 + ノルマルヘキサン除去後のワックス質量 = 脱ロウ油収率

[0030] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.36g of this invention obtained in the example 1 of example 1 composition, and (Assistant B) 0.04g obtained in the synthetic example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant (A)

of this invention, and an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0031] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.38g of this invention obtained in the example 1 of example 2 composition, and (Assistant B) 0.02g obtained in the synthetic example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant (A) of this invention, and an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0032] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.0396g of this invention obtained in the example 1 of example 3 composition, and (Assistant B) 0.004g obtained in the synthetic example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant (A) of this invention, and an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0033] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.40g obtained in the example 1 of example of comparison 1 composition, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (A) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0034] made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.20g which was obtained in the example 1 of example of comparison 2 composition and which could come out, and (Assistant B) 0.20g obtained in the synthetic example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light system and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0035] made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.34g which was obtained in the example 1 of example of comparison 3 composition and which could come out, and (Assistant B) 0.06g obtained in the synthetic example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (A) and an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0036] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 0.38g obtained in the example 3 of example of comparison 4 composition, and (Assistant D) 0.02g obtained in the synthetic example 3, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (A) and an assistant (D) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0037] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant C) 0.38g obtained in the example 3 of example of comparison 5 composition, and (Assistant B) 0.02g obtained in the synthetic example 4, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (C) and an assistant (B) as 0.2 mass % (it being 0.08% by pure part conversion of an assistant) to a light and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0038] As a commercial item with poly alkyl naphthalene typical as an assistant currently used with example of comparison 6 current, and a real unit Leblanc AD (Toho Chemical Industry make, 70% of active principles) assistant (E) Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system and 200g of heavy system ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming Leblanc 145 (Toho Chemical Industry make, 40% of active principles) (assistant F) 0.20g as a typical commercial item of 0.20g and polymethacrylate, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of an assistant (E) and an assistant (F) as 0.2 mass % (it being 0.11% by pure part conversion of an assistant) to a light system and a heavy system ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0039] It examined about the light system and the heavy system ** low hydrocarbon oil, without using example of comparison 7 assistant.

[0040] The delow engine performance as opposed to a heavy system ** low hydrocarbon oil for the delow engine

performance to the light system ** low hydrocarbon oil obtained in the above examples 1-3 and the examples 1-7 of a comparison was shown in Table 1 in Table 2.

[0041]

[Table 1]

ライト系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ 助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/h·cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
実施例 1	A/B	A : B = 0.072 : 0.008	95	51.7
実施例 2	A/B	A : B = 0.076 : 0.004	104	55.8
実施例 3	A/B	A : B = 0.0792 : 0.0008	99	52.2
比較例 1	A	A = 0.08	48	44.6
比較例 2	A/B	A : B = 0.040 : 0.040	57	46.6
比較例 3	A/B	A : B = 0.068 : 0.012	74	49.2
比較例 4	A/D	A : D = 0.076 : 0.004	40	43.1
比較例 5	C/B	C : B = 0.076 : 0.004	41	44.2
比較例 6	E/F	E : F = 0.070 : 0.040	84	50.1
比較例 7	無添加	—	36	46.2

[0042]

[Table 2]

ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ 助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/h·cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
実施例 1	A/B	A : B = 0.072 : 0.008	88	59.0
実施例 2	A/B	A : B = 0.076 : 0.004	104	59.1
実施例 3	A/B	A : B = 0.0792 : 0.0008	55	55.8
比較例 1	A	A = 0.08	27	52.8
比較例 2	A/B	A : B = 0.040 : 0.040	31	56.0
比較例 3	A/B	A : B = 0.068 : 0.012	49	57.5
比較例 4	A/D	A : D = 0.076 : 0.004	25	50.9
比較例 5	C/B	C : B = 0.076 : 0.004	18	46.3
比較例 6	E/F	E : F = 0.070 : 0.040	28	52.9
比較例 7	無添加	—	18	43.7

[0043]

[Effect of the Invention] If the delow assistant which does not contain a part for the chlorine of this invention article is used in a delow process so that more clearly than Tables 1 and 2, as compared with the time of not adding a delow assistant, filtration velocity is sharply improvable. Moreover, even if it compares with mixed use with the alkyl naphthalene polymer and polymethacrylate which are widely used with the current real unit, the filtration velocity more than an EQC and dewaxing oil yield are obtained. To a light system ** low hydrocarbon oil, although the assistant of the conventional technique and the assistant of filtration velocity of this invention are almost equivalent, dewaxing oil yield improves sharply. Moreover, to a heavy system ** low hydrocarbon oil, filtration velocity and dewaxing oil yield are sharply improved as compared with the assistant of the conventional technique. The yield of the lubricating oil obtained by the delow can be gathered 5% or more by this, a part for the oil in a wax is lowered to coincidence, and a merit is brought to the back process except a part for the oil in a wax. Moreover, the cost cut by compaction of filtration process time amount, the rise of throughput, and reduction of a delow assistant is enabled by the filtration velocity of a heavy system ** low hydrocarbon oil with especially poor filtration posing [much] a problem being sharply improvable. This is the effectiveness according to rank by this invention article.

[0043] That is, this invention article enabled it further to raise filtration velocity and dewaxing oil yield, without using the alkyl naphthalene condensate which cannot avoid containing the manufacture top chlorine compound with which use has been made indispensable about ** low hydrocarbon oils other than bright stock in the delow approach of the self-cooling type which used the low-grade hydrocarbon solvent.

[Translation done.]